

明 細 書

強誘電体薄膜製造方法、電圧印加エッチング装置、強誘電体結晶薄膜基板及び強誘電体結晶ウェハ

5

技術分野

本発明は、強誘電体薄膜製造方法、該強誘電体薄膜製造方法において用いられる電圧印加エッチング装置、並びに該強誘電体薄膜製造方法により製造される薄膜を含んでなる強誘電体結晶薄膜基板の技術分野に関する。

10

背景技術

従来より高密度大容量でランダムアクセスが可能な記録再生装置として、光ディスク措置やHDD (Hard Disc Drive) 装置が知られている。

光記録は、レーザを光源とした光ピックアップを用い、ディスクに形成された有機色素又は相変化材料の層にピットを形成することによってデータを記録し、又、ピットの有無によって、これらの層の反射率が異なることを利用してデータの再生を行うものである。或いは、光磁気効果を利用してデータの記録再生を行うものもある。しかしながら、光ピックアップは、HDDの磁気ヘッドと比べて大きく、高速読み出しには不適である。又、ピットの大きさは光の回折限界で規定されるため、記録密度は50 Gbit/inch²程度が限界とされる

又、HDDに代表される磁気記録の長手記録では近年、GMR (Giant Magnetic Resistance) によるMRヘッドが実用化されており、更に垂直磁気記録を用いることで光ディスク以上の記録密度が期待されている。しかしながら、磁気記録情報の熱揺らぎや符号反転部分でのブロッホ壁の存在、更にこれらを考慮したパターンドメディアを用いても記録密度は1 Tbit/inch²程度が限界とされている。

一方、近年、誘電体記録媒体をナノスケールで分析するSNDM (Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy: 走査型非線形誘電率顕微鏡法) を利用した記録再生装置の技術について、本願発

明者等によって提案されている。SNDMにおいては、AFM (Atomic Force Microscopy) 等に用いられる先端に微小な探針を設けた導電性のカンチレバー (プローブ) を用いることで、測定に係る分解能を、サブナノメートルにまで高めることが可能である。近年では、SNDMの技術を応用して、データを、強誘電体材料からなる記録層を有する記録媒体に記録する超高密度記録再生装置の開発が進められている (特開2003-085969号公報参照)。

発明の開示

10 ところで、係る超高密度記録再生装置では、カンチレバーから強誘電体記録媒体への電圧印加による局所的な分極反転を行い、これを用いて記録情報としている。このときの記録動作においては、記録媒体の強誘電体材料の抗電界を E_c 、強誘電体材料の厚さを d とすると、 $E_c \leq V/d$ の条件を満たす電圧 V を、強誘電体材料に印加することで、分極反転による記録情報の記録が可能となる。従って、強誘電体材料の厚さ d が小さいほど、記録動作のための印加電圧の低電圧化を図ることができる。

よって、係る低電圧化を実現するために、強誘電体材料の厚さ d は、例えば数十ナノメートルの薄さを有することが望ましい。更に、係る強誘電体記録媒体を製造するには、基板上に、電極及び強誘電体材料等が積層されたウェハを形成し、これを分断することが好ましい。この場合には、ウェハの状態では、強誘電体材料を数十ナノメートルの薄さで均一化する必要がある。なぜなら、製造された全ての強誘電体記録媒体の強誘電体材料の厚さが均一でないと、情報を記録するために印加する印加電圧の統一化を図ることができず、超高密度記録再生装置の製品化を困難とするなどの不都合があるからである。

25 しかしながら、従来から薄膜の形成に用いられているゾルゲル法やスパッタ法等においては、強誘電体材料に係る均一な薄膜を作成することが困難或いは不可能であるという技術的な問題点を有している。より具体的には、マイクロメートルオーダーでは平坦化できたとしても、ナノメートルオーダーでは無視できない凹凸等ないし厚さのばらつきが発生することとなる。即ち、マイクロメートルオ

オーダーでの実用がなされている F e - R A M (Ferroelectric Random Access Memory) 等の用途に適した強誘電体材料の形成は可能だとしても、ナノメートルオーダーの厚さを有する強誘電体材料を用いた超高密度記録媒体の用途に適した強誘電体材料の形成は困難或いは不可能であるという技術的な問題を有している

5 こととなる。

これに対し、本願発明者等の研究により、強誘電体の単結晶を C M P (C h e m i c a l M e c h a n i c a l P o l i s h i n g) 法による機械研磨とドライエッチングとを組み合わせた薄膜形成法が開発された。該薄膜形成法によれば、強誘電体を 1 0 0 n m 程度にまで薄くし、且つ 1 . 5 T b i t / i n c h

10 ² もの均一記録が可能であることが判明している。しかしながら、このような薄膜形成方法によって、例えばφ 3 インチ程度のウェハ全体の厚さ分布をナノメートルオーダーの精度で均一化するためには、厳密な工程管理が必要とされ、コストが大幅に増加するという技術的な問題点を有している。

本発明は上記に例示したような問題点に鑑みなされたものであり、例えば厚さがサブマイクロメートルオーダーないし数十ナノメートルオーダーで、均一な厚さ分布を有する強誘電体材料を効率よく製造することを可能とする強誘電体薄膜製造方法、該強誘電体薄膜製造方法において用いられる電圧印加エッチング装置、並びに該強誘電体薄膜製造方法により製造される薄膜を含んでなる誘電体記録媒体を提供することを課題とする。

15

20 以下、本発明について説明する。

本発明の強誘電体薄膜製造方法は、互いに向かい合う一の面と他の面とを有し、且つ分極方向が一方向に揃った状態で一の面のエッチングレートが他の面のエッチングレートよりも大きい強誘電体結晶に対して、一の面をエッチング溶液に浸して、一の面に対してエッチングを進行させるエッチング工程と、一の面と他の

25 面との間に所定の電圧を印加する電圧印加工程とを備える。

本発明の強誘電体薄膜製造方法によれば、均一な厚さを有しており、且つナノメートルオーダーでの平坦性を有する強誘電体の薄膜を製造することが可能となる。尚、本発明に係る「強誘電体」とは電圧を印加することで自発分極の方向を変化させ、その後電圧の印加を停止しても分極の方向を維持する誘電体をいう。

そして、本発明で用いられる強誘電体は特に、一の面のエッチングレートが他の面のエッチングレートと比較して大きい。即ち、一の面は他の面と比較してエッチングされやすいという特徴を有する。このエッチングレートの相違は、強誘電体結晶が有する自発分極の方向に応じて定まる。例えば、Z - c u t L i
5 T a O₃を強誘電体結晶として用いた場合を説明する。このとき、一の面及び他の面に対して垂直となるような分極方向を有し、且つ、分極方向が強誘電体結晶の全体に亘って揃っている場合、またはこれに近い構造を有している場合には、分極方向のプラス側に位置するプラス面の方が、分極方向のマイナス側に位置するマイナス面よりも、エッチングされにくい。このような場合には、マイナス面
10 が一の面であり、プラス面が他の面である。なお、強誘電体結晶がこのような構造ないし性質を有するかは、強誘電体結晶の種類によって異なる。本発明では、上述したような構造ないし性質を有する強誘電体結晶を選択して、用いることが望ましい。

そして、エッチング工程において、強誘電体結晶の一の面をエッチング液に浸
15 すことで、該一の面に対してエッチングを施す。このとき、エッチング工程においてエッチングすべきでない面（例えば一の面を除く他の部分）は、エッチング溶液が触れないように、何らかの措置を施すことが望ましい。

そして、エッチング工程を行いながら、電圧印加工程を行う。電圧印加工程においては、強誘電体結晶の一の面と他の面との間に所定の大きさの電圧を印加す
20 る。このとき、エッチング溶液が触れる一の面とエッチング溶液が触れない他の面とは、電氣的に絶縁されていることが好ましい。

ここで、強誘電体結晶は自発分極を有し、外部から自発分極に対して逆方向の電界を印加し、且つ該電界の大きさが一定の大きさを超えたときに、結晶の分極方向が反転する性質を有する。この分極方向の反転を引き起こす電圧の大きさは
25 物質固有のものであり、この電圧により当該物質中に発生する電界を抗電界という。そして、分極方向の反転を引き起こすために強誘電体結晶に印加する電圧の大きさは、強誘電体結晶の厚さによって異なる。本発明では、説明の便宜上、強誘電体結晶の抗電界を「E_c」とし、強誘電体結晶の分極方向が実際に反転するときに印加する電圧を「分極反転電圧 e」として説明を進める。例えば後述の L

LiTaO_3 （タンタル酸リチウム）の抗電界 E_c は 22 kV/mm 程度である。
この強誘電体結晶の厚さを 100 nm にすると、分極反転電圧 e は、 2.2 V 程度となる。

電圧印加工程において、強誘電体結晶に印加する所定の電圧 V は、強誘電体結
5 晶に設定したい厚さを目的厚さ d とすると、 $V = E_c \times d$ となるように設定する
ことが望ましい。この電圧 V の印加によって強誘電体結晶中に形成される電界は、
強誘電体結晶が目的厚さ d になったときの分極反転電圧 e の印加によって強誘電
体結晶中に形成される電界とほぼ一致する。例えば上述した LiTaO_3 （タン
タル酸リチウム）の目的の厚さを 100 nm に設定したい場合には、所定の電圧
10 V を 2.2 V （即ち、 $22 [\text{kV/mm}] \times 100 [\text{nm}]$ ）に設定する。

さて、エッチング工程において、エッチングが進行すると、強誘電体結晶は一
の面側から溶けていき、その厚さが徐々に小さくなる。これに伴って、強誘電体
結晶の分極反転電圧 e も徐々に小さくなる。そして、強誘電体結晶の厚さが目的
厚さ d に達すると、強誘電体結晶の分極反転電圧 e が、そのときに印加している
15 電圧 V とほぼ一致する。この結果、強誘電体結晶の厚さが目的厚さ d に達したと
きに、強誘電体結晶の分極方向が反転する。強誘電体結晶の分極方向が反転する
と、一の面のエッチングレートが大幅に小さくなるので、実質的にエッチングの
進行が停止する。従って、強誘電体結晶に印加した所定の電圧 V により、当該強
誘電体結晶の一の面の全域に均一な電界が形成されているとすれば、強誘電体結
20 晶の厚さは、全面に亘って均一な厚さ d となる。なお、基板のエッチング面（即
ち、一の面）への電界印加は、イオン化したエッチング液を一方の電極として行
われる。この際、エッチング液は一の面にくまなく行き渡るため、エッチング中
の電界印加を一の面全面に対して均一に行うことが可能である。

このように、本発明の強誘電体薄膜製造方法によれば、分極方向の反転により
25 一の面のエッチングレートが大幅に小さくなるという性質を用いて、強誘電体結
晶の厚さを目的厚さに設定する。このため、厚さがサブマイクロメートルオーダ
ーないし数十ナノメートルオーダー、例えば $1 \mu\text{m}$ 未満の強誘電体結晶の薄膜を
形成することができる。更に、強誘電体結晶の一の面の面積が広い場合（例えば、
ウェハ表面の面積と同等な面積である場合）でも、その厚さを全面に亘って均一

にすることができる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の一の態様では、強誘電体結晶は、強誘電体の単結晶ウェハである。

- この態様によれば、上述の如く厚さがサブマイクロメートルオーダーないし数十ナノメートルオーダーであって、且つ、広い面積に亘って均一な厚さを有する強誘電体単結晶ウェハを製造することが可能となる。例えば、ウェハの表面の全部またはその外周部分を除く部分を均一な厚さとすることができる。例えば、強誘電体記録媒体を製造する場合には、この薄膜化させた強誘電体結晶ウェハを用いる。これにより、厚さの揃った強誘電体記録媒体を大量に生産することができ、
- 10 強誘電体記録媒体の量産が可能となる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、強誘電体結晶は、 $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ (但し、 $0 \leq x \leq 1$)、 $\text{M}:\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ (但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、且つMはドーピング材料)、及び $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_{5+x}\text{O}_{15+2x}$ のうち少なくとも一つを含んでいる。

- 15 これらの強誘電体結晶は、分極の方向の相違によりエッチングレートに大きな差があることが確認されている。これらの強誘電体結晶を用いることにより、分極方向の反転によるエッチングレートの変化させる上述の製造方法を実現でき、且つ当該製造方法により奏される効果を大きく引き出すことができる。すなわち、これらの強誘電体結晶を用いることにより、厚さがサブマイクロメートルオーダーないし数十ナノメートルオーダーであって、且つ広い面積において均一な厚さを有する強誘電体結晶薄膜を安価に、確実かつ高精度に製造することができる。
- 20

- 尚、 $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ にドーピングされる材料Mとして、例えばMgOやZnO等を用いることができる。但し、それ以外の材料であっても、 $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ にドーピングすることは可能であり、上述の各種利益を享受することができる。
- 25

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、電圧印加工程で強誘電体結晶に印加する電圧は、直流電圧である。

この態様によれば、所定の電圧の大きさを有する直流電圧を印加しながらエッチングを行うことで、上述の如く厚さがサブマイクロメートルオーダーないし数

十ナノメートルオーダーであって、且つ広い面積において均一な厚さを有する強誘電体結晶薄膜を製造することが可能となる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、電圧印加工程で強誘電体結晶に印加する電圧は、パルス電圧である。

- 5 例えば連続的に電圧を印加すると、エッチング溶液中において電気化学的效果が生じうる。この現象により、本来エッチングレートが低いはずの他の面（或いは、分極が反転した後の一の面）のエッチングレートが高くなるおそれがある。これに対し、本態様によれば、エッチング中に電気化学的な効果を生じさせることなく、適切に一の面（分極反転していない一の面）にエッチングを施すことが
10 可能となる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、強誘電体結晶の目的厚さ d は、 $1\ \mu\text{m}$ 未満である。

- この態様によれば、 $1\ \mu\text{m}$ 未満の均一な厚さを有する薄膜を製造或いは量産することが可能となる。強誘電体結晶ウェハに対して上記エッチング工程及び電圧
15 印加工程を行えば、 $1\ \mu\text{m}$ 未満の均一な厚さを有する強誘電体結晶ウェハを製造することができる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、エッチング溶液は、フッ酸を含んでなる。

- この態様によれば、強誘電体結晶のように比較的エッチングされにくい材料であ
20 っても、適切にエッチングを施すことが可能となる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、エッチング溶液は、導電性を有する。

- この態様によれば、一の面と他の面との間に電圧を印加する際に、エッチング溶液を電圧付与の媒介として利用することが可能となる。例えば、エッチング溶
25 液に電圧を付与する構成とすれば、エッチング溶液に接している強誘電体結晶の一の面の全体に均一に電圧を印加することができる。従って、エッチング工程および電圧印加工程において、強誘電体結晶の厚さを均一にでき、平坦な面を形成することができる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、エッチング工程は、エッチン

グ溶液を加熱する加熱工程を含んでなる。

この態様によれば、エッチングの進行を早めることが可能となる。従って、より短時間で、厚さがサブマイクロメートルオーダーないし数十ナノメートルオーダーであって、且つ広い面積において均一な厚さを有する強誘電体結晶薄膜を製造することが可能となる。

この場合、エッチング工程（或いは、加熱工程）は、エッチング溶液の温度制御を行うため、エッチング溶液の温度を測定する測温工程を含んでいてもよい。

又、加熱に伴うエッチング溶液の蒸発によるエッチング溶液の減少を防ぐため、エッチング工程（或いは、加熱工程）は、該蒸発したエッチング溶液を再びエッチング溶液として還元する還流工程を含んでいてもよい。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、エッチング工程は、エッチング溶液を攪拌する攪拌工程を含んでなる。

この態様によれば、特にエッチングの進行中において、エッチング溶液の濃度を均一に保つことができ、一の面上における位置の相違によるエッチングの進行速度のバラツキを好適に防止することができる。従って、エッチングの進行を均一にすることが可能となる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、エッチング溶液中に遊離する不純物を濾過して取り除く濾過工程を含んでなる。

この態様によれば、エッチング溶液中の不純物を濾過して除去することで、エッチング溶液の純度を高度に保つことが可能となる。従って、エッチングの進行速度の低下を抑え、また不純物の影響によるエッチングのバラツキを好適に防止することが可能となる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、他の面に膜状の電極を形成する電極形成工程と、電極と基板とを接合する基板接合工程と、強誘電体結晶の一面を研磨する研磨工程とを備え、これらの工程に続き、上述したエッチング工程及び電圧印加工程を行う。

この態様によれば、電極形成工程において、原材料となる強誘電体結晶の他の面上に電極を形成する。このように形成された電極は、上述のエッチング工程において一の面と他の面との間に電圧を印加する際の電極として利用することがで

きる。また、本発明の製造方法により製造された強誘電体結晶薄膜を記録媒体として用いる場合には、ここで形成した電極を、記録媒体への情報を記録等するために電界を印加する際の電極として用いることもできる（詳しくは後述する）。

続いて、基板接合工程において、電極と基板とを接合する。この接合では、後述の如く接着剤を用いて接合してもよいし、陽極接合を用いて接合してもよいし、或いはそれ以外の方法であってもよい。すなわち、電極と基板とを適切に接合できる方法であれば、方法は問わない。もっとも、電極の上に形成されている強誘電体結晶薄膜の表面の平坦を維持するために、接合は密接性に優れ、接合により不要な応力が発生せず、強誘電体結晶薄膜表面の平坦性を損なうような変形力が発生せず、経時的な変形や温度変化による変形が発生しにくいような接合方法を選択することが望ましい。

基板には、例えばシリコン基板や強誘電体（例えば、本発明の強誘電体薄膜製造方法において原材料として用いられる強誘電体結晶と同材質の強誘電体）やガラス基板等が用いられる。或いは、これら以外であっても、後述の如く強誘電体結晶の支持体としての強度を有している材料であれば、基板として用いることができる。これにより、薄膜化されることでその強度が低下する強誘電体結晶の支持体として、基板を用いることができる。従って、基板は、強誘電体結晶と比較して、ある程度の厚みを有していることが好ましい。例えば、強誘電体結晶の厚さが100nm程度であれば、基板の厚さは0.5mm程度を有していることが好ましい。

続いて、研磨工程において、電極及び基板を形成した強誘電体結晶の一面側を研磨し、適度な厚さ（例えば10 μ m）にまで薄くする。研磨の方法は、例えば、回転する砥石を用いた平面研削盤や、回転する円盤状の定盤等を用いて機械的に研磨する方法でもよいし、単純なエッチングのようないわゆる化学的研磨でもよい。研磨工程で、強誘電体結晶をおおざっぱに薄膜化し、続いて、エッチング工程及び電圧印加工程で高精度に薄膜化することで、全体的な薄膜化を効率よく行うことができ、作業の短縮化を図ることができる。

上述の如く基板接合工程を備える強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、前記基板は、前記強誘電体結晶と比較して、熱膨張係数差が50%以内である。

一般に、基板や強誘電体結晶等の各種部材は、温度変化に起因してその体積（或いは、面積）が膨張したり収縮したりする。従って、基板と強誘電体結晶とを接合しても、温度変化に起因した膨張等により、基板或いは強誘電体結晶との接合面の乖離や基板又は強誘電体結晶の破壊等を引き起こすおそれもある。しかるに、
5 この態様によれば、温度変化に起因して基板と強誘電体結晶との夫々が膨張（或いは、収縮）しても、夫々の膨張等の度合いに大きな差異が生じることはない。従って、上述の如く接合面の乖離や破壊等を防ぐことができ、温度変化に強い強誘電体薄膜を比較的容易に製造することが可能となる。これは、例えば後述の如く電圧の印加により記録及び再生動作を行う場合において、この電圧の印加によ
10 る温度変化に関わらず安定した記録及び再生動作が可能な強誘電体記録媒体を実現できるという点で、大きな利点を有する。

より好ましくは、基板と強誘電体結晶との熱膨張係数が同一或いは概ね同一とすることができる程度の値を有していることが好ましい。これにより、当該強誘電体薄膜の使用時における温度変化に起因して、上述の如く接合面の乖離や破壊
15 等を効果的に防ぐことが可能である。

上述の如く基板接合工程を備える強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、前記基板は、前記強誘電体結晶と同一材料を含んでいる。

この態様によれば、温度変化によらずに、基板と強誘電体結晶との膨張（或いは、収縮）の度合いは同一或いはほぼ同一となり、上述の如く接合面の乖離や破壊等
20 等をより効果的に防ぐことが可能となる。

上述の如く基板接合工程を備える強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、基板はガラス基板であり、基板接合工程においては、電極と基板とを陽極接合により直接接合するように構成してもよい。

このように構成すれば、例えばアルカリ金属イオンを含むガラス（即ち、ここ
25 での基板）と金属又は半導体（即ち、ここでの電極）との間に、アルカリ金属イオンの熱拡散が生じる200℃から400℃程度の温度で、金属側を陽極として数十から数千V程度の電圧を印加することで陽極接合を行う。従って、電極と基板とを例えば接着材等を用いることなく直接的に、且つ強固に接合することが可能となる。更に、接着面において均一な接着力を実現し、電極と基板とを密接に

接合することが可能となる。このとき基板はガラス基板であって、特に陽極接合を実現するという観点からは、ナトリウムやリチウム等の陽イオン（即ち、アルカリ金属イオン）を含むガラス基板であることが好ましい。

- 5 上述の如く基板接合工程備える強誘電体薄膜製造方法他の態様では、基板接合工程においては、電極と基板との間にガラス膜を介在させて、電極と基板とを陽極接合により接合するように構成してもよい。

- 10 このように構成にすれば、ガラスを含まない基板であっても、ガラス膜を用いることで、陽極接合により適切に且つ強固に基板と電極とを接合することが可能となる。尚、ガラス膜は、陽極接合を行う前に予め電極上に形成しておくことが好ましい。そして、ガラス膜と基板との間に電圧を印加することで、ガラス膜中の陽イオンの熱拡散が生じ、ガラス膜と基板とが強固に接合される。その結果、ガラス膜と基板とが強固に接合されることとなる。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、基板接合工程においては、電極と基板との間に接着層を介在させて接合する。

- 15 この態様によれば、接着層により電極と基板とを比較的容易に且つ低コストで接合することが可能となる。接着層としては、例えばエポキシ樹脂等の接着剤を用いてもよいし、或いは後述の如くロウ付け材等を用いてもよい。

- 20 上述の如く基板接合工程において接着層を設ける強誘電体薄膜製造方法の態様では、基板接合工程においては、接着層と電極との間、並びに接着層と基板との間のうち少なくとも一方に、付着性の高い導電体下地層を介在させる。

このように構成すれば、接着層の接合力が強固でなくとも、基板と電極とを強固に接合することが可能となる。即ち、例えば接着層としてロウ付け材を用いても、例えば付着性の高いチタンやクロムを含んでなる導電体下地層を設ければ、該導電体下地層の付着性により、強固な接合を施すことが可能となる。

- 25 尚、このときの電極は、付着性の高い導電体下地層であることが好ましい。

本発明の強誘電体薄膜製造方法の他の態様では、研磨工程において、前記一の面を研磨した後、該一の面に対し平滑化处理を施すことで薄膜化する。

この態様によれば、研磨工程における機械的な研磨により生じた微小な凹凸を平滑化し、その後のエッチング工程におけるエッチング精度の向上を図ることが

できる。ここでの平滑化処理は、例えばCMP（Chemical Mechanical Polishing）法等が用いられてもよい。

本発明の電圧印加エッチング装置は、上述した本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る発明（但し、その各種態様を含む）におけるエッチング工程及び電圧印加工
5 工程において用いられる電圧印加エッチング装置であって、一の面をエッチング溶液に浸すための容器と、前記一の面以外の部分をエッチング溶液よりシールするシール手段と、一の面と他の面との間に前記所定の電圧を印加する電源と、電源の一の出力端子と一の面とを電氣的に接続する第1接続手段と、電源の他の出力端子と他の面とを電氣的に接続する第2接続手段とを備える。

10 本発明の電圧印加エッチング装置によれば、上述した本発明の強誘電体薄膜製造方法におけるエッチング工程及び電圧印加工工程を適切に実行することが可能となる。

具体的には、強誘電体結晶（その一の面）をエッチング溶液に浸す。このエッチング溶液は容器中に格納されている（或いは、満たされている）ことが好まし
15 い。そして、電源より強誘電体結晶の一の面と他の面との間に所定の電圧を印加する。このとき、一の面に対しては、第1接続手段により電圧を供給する。第1接続手段は、例えば後述の如く導電性を有するエッチング溶液中に電極を浸す構成としてもよい。この構成によれば、電圧はエッチング溶液を介して強誘電体結晶の一の面に印加される。強誘電体結晶の一の面が全面に亘ってエッチング溶液
20 に触れているとすれば、電圧は強誘電体結晶の一の面の全面に均等に印加される。この結果、強誘電体結晶内に均一な電界を形成することができる。これにより、厚さが均一な強誘電体結晶薄膜を製造することが可能となる。

他方、他の面には、第2接続手段により電圧を供給する。第2接続手段として、例えば上述した強誘電体結晶上（他の面側）に形成される電極を用いることがで
25 きる。具体的には、当該電極と電源とをリード線等で接続すればよい。

その後は、上述したように、強誘電体結晶が目的の厚さになるまでエッチングが進行し、印加されている電圧による電界強度が強誘電体結晶の抗電界を超えたところで分極方向の反転が発生し、エッチングの進行が実質的に停止する。

特に、シール手段により強誘電体結晶の一の面以外の部分にはエッチング溶液

が触れない。従って、本来エッチングすべき一の面に対して適切にエッチングを進行させることが可能となる。係るシール手段は、例えば後述の如くＯリング等を含んでなるパッキンであってもよいし、或いは例えば一の面以外の部分を覆う封止缶や封止膜等であってもよい。

- 5 以上より、本発明の電圧印加エッチング装置によれば、電圧を印加しながら、適切に強誘電体結晶の他の面に対してエッチングを進行させることが可能となる。従って、上述の如く強誘電体結晶の目的厚さと強誘電体結晶の抗電界とに基づく所定の電圧を印加すれば、目的の厚さを有する強誘電体結晶を製造することが可能となる。特に、サブマイクロメートルオーダーないし数十ナノメートルオーダー程度の薄さを実現でき、且つ広い面積にわたって均一な厚さを有する強誘電体
- 10 薄膜を比較的容易に製造することが可能となる。

尚、上述した本発明の強誘電体薄膜製造方法のエッチング工程及び電圧印加工工程における各種態様に対応して、本発明の電圧印加エッチング装置も各種態様を採ることが可能である。

- 15 本発明の電圧印加エッチング装置の一の態様は、シール手段は、他の面に係る端部に圧着される耐酸性のＯリングである。

この態様によれば、耐酸性のＯリングを用いて、比較的容易に他の面が選択的にエッチング溶液に触れるように固定することが可能となる。

- 本発明の電界印加エッチング装置の他の態様では、エッチング溶液を加熱する
- 20 加熱手段を更に備える。

この態様によれば、エッチングの進行を早めることが可能となる。従って、より短時間で目的の厚さの強誘電体結晶を有する薄膜を製造することが可能となる。

この場合、エッチング手段（或いは、加熱手段）は、エッチング溶液の温度制御を行うため、エッチング溶液の温度を測定する測温手段を含んでいてもよい。

- 25 また、加熱に伴うエッチング溶液の蒸発によるエッチング溶液の減少を防ぐため、エッチング手段（或いは、加熱手段）は、該蒸発したエッチング溶液を再びエッチング溶液として還元する還流手段を含んでいてもよい。

本発明の電界印加エッチング装置の他の態様では、エッチング溶液を攪拌する攪拌手段を更に備える。

この態様によれば、特にエッチングの進行中において、エッチング溶液の濃度を均一に保つことができ、一の面上における位置の相違によるエッチングの進行速度のバラツキを好適に防止することができる。従って、エッチングの進行を均一にすることが可能となる。

- 5 本発明の電界印加エッチング装置の他の態様では、エッチング溶液中に遊離する不純物を濾過して取り除く濾過手段を更に備える。

この態様によれば、エッチング溶液中の不純物を濾過して除去することで、エッチング溶液の純度を高度に保つことが可能となる。従って、エッチングの進行速度の低下を抑え、また不純物の影響によるエッチングのバラツキを好適に防止

- 10 することが可能となる。

本発明の強誘電体結晶薄膜基板は、基板と、当該基板上に形成される電極と、当該電極上に形成され、且つ厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の強誘電体結晶とを備えた強誘電体結晶薄膜基板であって、当該基板の表面全体の面積が 10 mm^2 以上である。

- 15 本発明の強誘電体結晶薄膜基板によれば、強誘電体結晶薄膜の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ であり、且つ 10 mm^2 面積以上に及ぶ広い面積において均一な厚さであるので、この強誘電体結晶薄膜基板を、強誘電体記録媒体の材料として用いることができ、これにより、強誘電体記録媒体の量産が可能になる。

- ここで、強誘電体記録媒体は、強誘電体結晶薄膜からなる記録層を有する。そして、抗電界を超える電界を形成することができる大きさを有する電圧を強誘電体結晶薄膜に印加し、強誘電体結晶薄膜の分極方向を反転させることで情報の記録を行う。従って、強誘電体結晶薄膜の厚さが薄ければ、分極の反転に必要な（即ち、情報の記録に必要な）電圧を低くすることが可能となる。加えて、強誘電体結晶薄膜の厚さが均一であれば、情報の記録に必要な電圧を一定にすることができる。情報の記録に必要な電圧を低くすることができれば、強誘電体記録媒体に
- 20 情報を記録するための記録装置の消費電力を低減させることができる。また、情報の記録に必要な電圧を一定にすることができれば、記録装置において、情報記録のために印加電圧を統一することができる。印加電圧を統一化することができれば、例えば印加電圧を規格化することができ、記録装置の製品化を実現することができる。更に、上述のような強誘電体記録媒体を用いることで、ナノメート
- 25

ルオーダーでの微小サイズの分極反転が可能となり、SNDMを再生手法とした超高密度記録再生装置が実現可能となる。

尚、本発明の強誘電体結晶薄膜基板は、上述した本発明の強誘電体薄膜製造方法（但し、その各種態様を含む）により製造されることが好ましい。

- 5 本発明の強誘電体結晶薄膜基板の一の態様は、基板はガラス基板であって、基板と電極とは陽極接合により直接接合されている。

この態様によれば、基板と電極とが均一に、密接に且つ強固に接合された強誘電体結晶薄膜基板を実現することが可能となる。また、上述した本発明の強誘電体薄膜製造方法において説明したように、基板と強誘電体結晶薄膜とは熱膨張係
10 数差が50%以内であることが好ましい。これにより、接合面の乖離や破壊等を防ぐことが可能となる。また、基板と強誘電体結晶薄膜とは同一の材料を含んでいてもよい。

本発明の強誘電体結晶薄膜基板の他の態様は、強誘電体結晶は、分極方向が表面に対して垂直方向であって、且つ同一の方向を向いている。

- 15 この態様によれば、例えば本発明の強誘電体結晶薄膜基板を強誘電体記録媒体に利用した場合において、分極方向を同一方向に揃えるためのフォーマット処理等を別途行う必要がなくなる。

具体的に説明すると、所定の情報を強誘電体記録媒体に記録する場合において、例えば情報に対応するデータビットが「1」の時には分極の方向を反転させ、データビットが「0」のときには、現在の分極方向を維持するといった処理を行っている。このような処理を実現するためには、情報を記録する前の初期の段階において記録媒体における強誘電体結晶薄膜の分極方向が同一方向に揃っていることが好ましい。本発明によれば、予め分極方向が同一方向に揃っているため、係
20 る要請を満たすことができる。

- 25 また、強誘電体記録媒体への情報の記録は、分極方向の変化によって行う。例えば、2値の情報を分極方向の変化によって記録するには、記録面のドメイン構造が180度ドメイン構造であることが好ましい。本発明によれば、強誘電体結晶薄膜の分極軸が、当該強誘電体結晶薄膜の一の面に対して垂直であるため、当該一の面を記録面とすれば、記録面のドメイン構造が180度ドメイン構造とな

り、係る要請を満たすことができる。

以上説明したように、本発明の強誘電体薄膜製造方法によれば、エッチング工程及び電圧印加工程を備えている。従って、エッチング時に印加する電圧を適切に調整することで、サブマイクロメートルオーダーないし数十ナノメートルオーダーでの均一な厚さを有する強誘電体結晶の薄膜を、比較的容易に且つ効率よく製造することができる。更には、ウェハのような大面積を有する強誘電体結晶であっても、所定の電圧を印加しながらエッチングすることで、係る大面積の全体に渡って均一な厚さを有する強誘電体結晶の薄膜を製造することが可能となる。そして、本発明に係る製造方法により、きわめて薄く且つ平坦な面を有する強誘電体結晶ウェハを用いれば、強誘電体記録媒体の量産が可能となる。

また、本発明の電圧印加エッチング装置によれば、容器、シール手段、電源、第1接続手段及び第2接続手段を備える。従って、上述した本発明の強誘電体薄膜製造方法におけるエッチング工程及び電圧印加工程を適切に行うことが可能となる。

また、本発明の強誘電体結晶薄膜基板によれば、基板、電極及び強誘電体結晶を備える。従って、比較的低電圧で情報の記録が可能となり、又、記録層たる誘電体が均一な厚さを有することから、記録時に必要な印加電圧の変動を抑え、印加電圧の統一化を図ることが可能となる。これにより、当該強誘電体結晶薄膜基板を、超高密度強誘電体記録を実現するための記録媒体として供することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例の全体製造工程を示すフローチャートである。

図2は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例において用いられる強誘電体結晶を概念的に示す断面図である。

図3は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例における、電極形成工程後の強誘電体結晶を概念的に示す断面図である。

図4は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例における、基板接合工程

による基板接合の一の態様を概念的に示す断面図である。

図 5 は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例における、基板接合工程による基板接合の他の態様を概念的に示す断面図である。

図 6 は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例における、基板接合工程
5 による基板接合の他の態様を概念的に示す断面図である。

図 7 は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例における、基板接合工程による基板接合の他の態様を概念的に示す断面図である。

図 8 は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例における、研磨工程の態様を概念的に示す模式図である。

10 図 9 は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例における、エッチング処理工程において用いられる電圧印加エッチング装置の基本構成を概念的に示す断面図である。

図 10 は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例における、エッチング進行の過程を概念的に示す模式図である。

15 図 11 は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例における、エッチング処理工程において引火されるパルス電圧を示すグラフである。

図 12 は、本発明の強誘電体薄膜製造方法に係る実施例により製造された薄膜を用いて作成された誘電体記録媒体を概念的に示す斜視図である。

図 13 は、図 12 に係る誘電体記録媒体に情報を記録し、又は該情報を再生する誘電体記録装置のプローブ部分を概念的に示す説明図である。
20

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。尚、以下に説明する強誘電体薄膜製造方法は、主として強誘電体結晶より、例えば誘電体記録媒体に利用可能な程度の薄さを有する強誘電体薄膜（以下、適宜“薄膜”と称する）を製造する
25 ための方法である。

先ず、図 1 を参照して、本実施例に係る強誘電体薄膜製造方法に係る全体の製造工程を説明する。ここに、図 1 は、本実施例に係る強誘電体薄膜製造方法の全体製造工程を示すフローチャートである。

図 1 に示すように、本実施例に係る強誘電体薄膜製造方法は、電極形成工程（ステップ S 1 1）、基板接合工程（ステップ S 1 2）、研磨工程（ステップ S 1 3）及びエッチング処理工程（ステップ S 1 4）を備えている。

電極形成工程では、例えば厚さ $400\ \mu\text{m}$ の強誘電体結晶ウェハの一方の面（他の面）に電極を形成する。

基板接合工程では、ステップ S 1 1 において形成した電極と基板を接合する。

研磨工程では、強誘電体結晶を例えば $10\ \mu\text{m}$ 程度になるまで機械的に研磨する。

エッチング処理工程では、強誘電体結晶をエッチング溶液に浸すことでエッチングを行う。そして、エッチングを行いながら、強誘電体結晶に所定の大きさの電圧を印加する。これにより、強誘電体結晶を例えば $500\ \text{nm}$ 未満の厚さにまで薄くする。

本実施例では特に、ステップ S 1 4 のエッチング処理工程において、強誘電体結晶の分極の反転によるエッチングレートの変化を利用することで、強誘電体結晶をウェハの状態のままで、 $500\ \text{nm}$ 未満の厚さにすることができる。更に、エッチング面を広い範囲に渡って平坦にすることができる。係るエッチング処理工程の詳細については、後述する。

以下、図 1 に示す各工程のより詳細な説明を進める。

図 2 は、本実施例に係る強誘電体薄膜製造方法で用いる強誘電体結晶の原材料である強誘電体単結晶のウェハを示している。図 2 に示すように、強誘電体単結晶のウェハ（例えば直径 $100\ \text{mm}$ ）を強誘電体結晶 100 の原材料として用いる。強誘電体結晶 100 は、自発分極 P_s を有しており、その分極の方向（即ち、配向）は、面 101（一の面）から面 102（他の面）に向かっている。即ち、面 101 側に負の電荷が発生し、面 102 側に正の電荷が発生しているのと同様の状態が実現されている。そして、強誘電体結晶 100 は、分極軸方向の正負の相違により、面 101 及び面 102 のエッチングレートに大きな差がある。

このような強誘電体結晶 100 として、例えば $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ （但し、 $0 \leq x \leq 1$ ）、 $\text{M}:\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ （但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、且つ M は MgO や ZnO 等のドーピング材料）、 $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_{5+x}\text{O}_{15+2x}$ 等

がある。例えば、上述の LiTaO_3 や LiNbO_3 等では、面102（即ち、正の電荷が発生する側の面）のエッチングレートは、面101（即ち、負の電荷が発生する側の面）のエッチングレートと比較して小さく、面102の方が面101よりもエッチングされにくい。

- 5 但し、強誘電体結晶100として用いる物質はこれらに限定されるものではなく、分極の方向の相違によりエッチングレートに差がある強誘電体結晶であればよい。

また、これらの強誘電体結晶100は、結晶内部から表面（即ち、面101及び102）に至るまで均一な結晶性を保持していることが好ましい。そして、図
10 2に示すように、分極軸が表面に対して垂直であり、且つ同一方向を向いていることが好ましい。これにより、本実施例に係る強誘電体薄膜製造方法により製造される薄膜を、後述の如く比較的容易に強誘電体記録媒体に使用することができる。

図3は、図1中の「電極形成工程」を示している。図3に示すように、電極形
15 成工程においては、強誘電体結晶100の面102上に膜状の電極110を形成する。なお、電極110を形成する面102は、強誘電体結晶100の現時点において設定された分極方向により、エッチングレートが低い面である。

電極110として、例えばAuやPtなどの貴金属、AlやCrやTi等の金属材料、或いは LASCO （ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ）、 SrRuO_3 等の導電
20 体酸化物等が用いられる。電極110は、スパッタリング法または蒸着法等によって、強誘電体結晶100の面102上に形成される。スパッタリング法および蒸着法は、それぞれ従来の技術を用いることができる。

このとき、電極110が形成される面（即ち、電極110と面102との接合面）は、強誘電体結晶の分極軸に対して垂直となっている。

25 なお、電極110は、後のエッチング処理工程において、強誘電体結晶に電圧を印加するためのエッチング電極としての機能を果たす。また、本実施例に係る製造方法によって製造された強誘電体結晶薄膜が強誘電体記録媒体として用いられるときには、電極110は、当該記録媒体に電界を印加するときの電極として利用される。

続いて、図 4 から図 7 は、図 1 中の「基板接合工程」を示している。基板接合工程における基板接合の方法には、例えば 4 つの方法がある。図 4 から図 7 はこれらの 4 つの方法を夫々用いた基板接合工程の 4 つの具体例を示している。

図 4 に示すように、基板接合工程の第 1 の具体例は、接着剤 1 1 1 を用いて電
5 極 1 1 0 と基板 1 2 0 とを接合する。該接着剤 1 1 1 として、例えばエポキシ樹脂やアクリレート樹脂等を用いてもよい。これにより、比較的容易に且つ低コストにて電極 1 1 0 と基板 1 2 0 とを接合することができる。

この場合、基板 1 2 0 として例えばシリコン基板、ガラス基板或いは強誘電体結晶 1 0 0 と同材質の又は異材質の強誘電体等を使用することができる。そして、
10 基板 1 2 0 は強誘電体結晶 1 0 0 の支持体となるものであるから、基板 1 2 0 の厚さは、強誘電体結晶 1 0 0 の厚さ（エッチング処理工程が終了した後の薄膜化した強誘電体結晶 1 0 0）と比較して厚いことが好ましい。例えば、電極 1 1 0 のエッチング処理後の最終的な厚さ（目的厚さ）が 1 0 0 n m であり、接着剤 1 1 1 の厚さが 0 . 5 μ m であり、基板 1 2 0 の厚さが 0 . 5 m m 程度である。

図 5 に示すように、基板接合工程の第 2 の具体例は、ロウ付け材 1 1 3 を用いて電極 1 1 0 と基板 1 2 0 とを接合する。このとき、電極 1 1 0 として、付着性の高い導電体下地層 1 1 2 を用いる。加えて、ロウ付け材 1 1 3 と基板 1 2 0 との間にも導電体下地層 1 1 2 を設ける。

導電体下地層 1 1 2 は、例えば付着性の高い A l や T i や C r を用いることが
20 好ましい。これにより、ロウ付け材 1 1 3 と導電体下地層 1 1 2 や基板 1 2 0 等との接着をより確実に行うことが可能となる。係る導電体下地層 1 1 2 は、概ね 3 0 n m 程度の厚さがあればよいが、これに限定されるものでなく、ロウ付け材 1 1 3 と導電体下地層 1 1 2 や基板 1 2 0 等との付着を行うことができる程度の厚さであればよい。また、導電体下地層 1 1 2 も上述の電極 1 1 0 と同様に、ス
25 パッタリング法や蒸着法により強誘電体結晶 1 0 0 上に或いは基板 1 2 0 上に形成することができる。

そして、強誘電体結晶 1 0 0 とロウ付け材 1 1 3 との間に設けられる導電体下地層 1 1 2 は、電極 1 1 0 となり、エッチング処理工程における電極、及び誘電体記録媒体として電極として用いられる。

また、ロウ付け材 1 1 3 は、例えば A u や S n を含んでなることが好ましい。これらの A u や S n を別々に或いは合金の状態で、接合面に対してスパッタリング法等を用いて例えば薄膜状に堆積させる。その後、該接合面を付着すべく、少なくとも接合面に対し概ね 3 0 0 ℃ 程度の加熱を加え、導電体下地層 1 1 2 とロウ付け材 1 1 3 とを、並びにロウ付け材 1 1 3 と基板 1 2 0（即ち、導電体下地層 1 1 2 が形成されている面）とを夫々相互に接着させる。

図 6 に示すように、基板接合工程の第 3 の具体例は、陽極接合により電極 1 1 0 と基板 1 2 0 とを接合する。この場合、電極 1 1 0 と基板 1 2 0 との間にガラス膜 1 1 4 を配置する。

10 即ち、図 6（a）に示すように、電極 1 1 0 のうち強誘電体結晶 1 0 0 との接合面とは反対側の面に対し、ガラス膜 1 1 4 を形成する。ガラス膜 1 1 4 は、例えばパイレックス（登録商標）ガラス等のように、N a や L i 等のアルカリ金属を含んでいるガラスを用いることが好ましい。

そして、図 6（b）に示すように、ガラス膜 1 1 4 に更に基板 1 2 0 を密着させた後、4 0 0 ℃ 程度に加熱し、且つガラス膜 1 1 4 と基板 1 2 0 との間に 6 0 0 V 程度の電圧を印加する。このとき、ガラス膜 1 1 4 側を陰極とすることが好ましい。これにより、N a イオンや L i イオン等のアルカリ金属イオンが熱拡散し、基板 1 2 0 との境界面付近に移動することで、強固で、均一な接着力を有し且つ信頼性の高い接合がなされることとなる。更に、図 4 及び図 5 に示すように
20 接着層（即ち、接着材 1 1 1、導電体下地層 1 1 2 及びロウ付け材 1 1 3）を使用することなく、基板 1 2 0 と電極 1 1 0 とを強固に接合することができる。

一方、図 7 に示すように、基板接合工程の第 4 の具体例では、例えば N a 等のアルカリ金属を含むガラス基板 1 2 1 を用いて、ガラス基板 1 2 1 と電極 1 1 0 との間で直接陽極接合を行う。これにより、図 6 のようにガラス膜 1 1 4 を用い
25 ることなく、電極 1 1 0 とガラス基板 1 2 1 とを陽極接合により強固に、均一に且つ密接に接合することができる。

尚、図 7 に示すようにガラス基板 1 2 1 を用いて陽極接合を行う第 4 の具体例では、電極 1 1 0 は、例えば A l、C r、T i 等の金属材料を含んでなることが好ましい。

尚、図 6 及び図 7 に示す陽極接合においては、400℃程度での加熱及び600 V 程度の電圧印加による、強誘電体結晶 100 や電極 110 やガラス膜 114 や基板 120 やガラス基板 121 等の熱膨張等を考慮することが好ましい。即ち、熱膨張によっても、基板 120 とガラス膜 114 とが、又はガラス基板 121 と電極 110 とが適切に接合するように、例えば基板 120 等の位置合わせ等において考慮することが好ましい。

加えて、基板 120 と強誘電体結晶 100 との熱膨張係数の差が 50% 以内であるような材料からなる基板 120 を用いることが好ましい。より好ましくは、基板 120 と強誘電体結晶 100 とが同一の材料（即ち、同一の強誘電体材料）であってもよい。これにより、上述したように、温度変化に起因した基板 120 と強誘電体結晶 100 との接合面の乖離や破壊等を防ぐことができる。これは、後述の如く電圧の印加により情報の記録及び再生を行う情報記録媒体の材料として大きな利点となる。即ち、電圧の印加により強誘電体結晶 100 の温度が上昇し膨張したとしても、基板 120 も同様の或いは概ね同様の割合で膨張するため、接合面の乖離や破壊等を防ぐことができ、情報記録媒体として適切に使用することができる。

また、陽極接合に限らずその他の直接接合法（即ち、接着剤 111 やろう付け材 113 等を用いない方法）を用いてもよいし、或いはその他電極 110 と基板 120（ガラス基板 121）を適切に接合できる方法であってもよい。

加えて、図 4 から図 7 における基板 120 及びガラス基板 121 は、強誘電体結晶 100 よりも厚いことが好ましい。これにより、強誘電体結晶 100 のロス を最小に抑えることができると共に、該基板 120 又はガラス基板 121 を薄膜化された強誘電体結晶 100 の支持体とすることが可能となる。

更に、基板 120 として、強誘電体結晶 100 と同一材料の強誘電体を用いる場合には、基板 120 と強誘電体結晶 100 との夫々の結晶方位の位置関係が同一であってもよい。

続いて、図 8 は、図 1 中「研磨工程」を示している。図 8 に示すように、基板 120 を接合した後の強誘電体結晶 100 のうち電極 110 等を形成していない側の面（一の面側）を、平面研削或いは一般的な回転定盤等により研磨する。該

研磨により強誘電体結晶 100 を $10\ \mu\text{m}$ 程度にまで薄くする。これにより、後のエッチング処理工程においてエッチングすべき強誘電体結晶 100 の部分を減少させることができ、薄膜化作業の効率化を図ることが可能となる。

尚、研磨工程における強誘電体結晶 100 の面 101 に係る平行度はマイクロメートルオーダーであってもよい。すなわち、本製造方法においては、最終的な強誘電体結晶 100 の面 101 の平行度は、数十ナノメートルオーダーないしナノメートルオーダーであるが、研磨工程の段階では、このような高精度な平行度を確保することは、必ずしも必要ない。なぜなら、後のエッチング処理工程において、数十ナノメートルオーダーないしナノメートルオーダーの平行度を得ることが

5
10

できるからである。

なお、研磨工程では、機械研磨の後に、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 法により、強誘電体結晶 100 の表面の加工変質層を除去しておくことが好ましい。これにより、後のエッチング処理工程におけるエッチングムラを低減し、加工精度及び加工速度を高めることができる。

15 続いて、図 9 から図 11 は、図 1 中の「エッチング処理工程」を示している。

先ず図 9 は、エッチング処理工程において用いられる電圧印加エッチング装置を示している。図 9 (a) に示すように、本実施例に係る電圧印加エッチング装置 200 は、耐酸容器 201 と、Oリング 202 と、電極 203 と、エッチング溶液 204 と、電源 205 と、電極取出線 206 と、固定具 207 とを含んでなる。そして、電圧印加エッチング装置 200 は、強誘電体結晶 100 に対してウェットエッチングを行うために用いられる。

20

耐酸容器 201 は、エッチング溶液 204 を満たすエッチング槽であると共に、強誘電体結晶 100 等を固定し保持する固定部としての機能をも有する。耐酸容器 201 は、エッチング溶液 204 に直接接触れるため、テフロン等の絶縁性耐酸性の材料を含んで構成されることが好ましい。

25

そして、電極取出線 206 と電源 205 とが接続可能なように、容器 201 には電極取出線 206 が通過可能な通路が形成されている。

Oリング 202 は、本発明における「シール手段」の一具体例であり、エッチング溶液 204 が強誘電体結晶 100 の面 101 以外の面に触れることのないよ

うに、エッチング溶液 204 の漏れを防止する。加えて、電極 110 と電極 203 とを電氣的に絶縁する。リング 202 は、面 101 の外周に沿って密着するように配置する。又、リング 202 もエッチング溶液 204 に直接接触れるため、耐酸性の材料を含んで構成されることが好ましい。

- 5 電極 203 は、本発明における「第 1 接続手段」の一具体例であり、エッチング溶液 204 を介して強誘電体結晶 100 の面 101 に電圧を印加するための電極である。電極 203 は、エッチング溶液 204 に直接浸されるため、例えば Pt 等の耐酸性を有する金属電極であることが好ましい。

- また、エッチングのための電圧印加に用いるもう一方の電極は、強誘電体結晶 100 の面 102 上に形成された電極 110（或いは、導電体下地層 112）を用いることができる。従って、電圧印加エッチング装置 200 は、該電極 110 と電源 205 とを接続可能に構成されていることが好ましい。例えば、図 9（a）に示すように、電極 110 より耐酸容器 201 の一部に引き出し線等（例えば、電極取出線 206）を備えており、該引き出し線が電源 205 に接続されるよう
10
15 に構成してもよい。

エッチング溶液 204 は、例えばフッ酸等の強酸を含んでなり、化学的に強誘電体結晶 100 の面 101 を侵食し、これを目的厚さにする。このエッチング溶液 204 は、耐酸容器 201 により構成されるエッチング槽に満たされる。

- 電源 205 は、電極 110 と電極 203 との間に直流電圧を加え、エッチング
20 の進行を制御する。本実施例では特に、電源 205 の供給する電圧を予め所定の値に設定しておくことで、強誘電体結晶 100 を目的厚さにまで薄くすることが可能となる。係る数値の関係については、後に詳述する（図 10 参照）。

- また、電源 205 の各種パラメータ（例えば、電圧値、電流値、印加時間、極性、電圧波形等）を設定または制御する制御部を備えていてもよい。該制御部は、
25 例えば CPU 等により自動的に制御可能なものであってもよいし、或いはキーボードや操作ボタン等の如く外部より手動制御可能なものであってもよい。

電極取出線 206 は、本発明における「第 2 接続手段」の一具体例であり、例えば電極 110 との接点部材や銅線等を含んでなり、容器 201 中に固定した強誘電体結晶 100（基板 120 等を含む）が有する電極 110 に電源 205 より

供給される電圧を印加する。そして、容器 201 中に強誘電体結晶 100 を固定すれば、該固定と同時に電極取出線 206 と電極 205 とが接することが好ましい。これにより、電極 205 に対し、比較的容易に電源 205 より電圧を印加することが可能となる。

- 5 固定具 207 は、耐酸容器 201 を固定するために用いられる。また、固定具 207 による固定を解除することで、エッチングを行う強誘電体結晶 100（基板 120 等を含む）を当該電界エッチング装置 200 に備え付け、且つエッチングが終了した強誘電体結晶 100（基板 120 等を含む）を取り出すことができるように構成されていることが好ましい。
- 10 尚、図 9（b）に示す電圧印加エッチング装置 200a の如く、更にヒータ 208、攪拌部 209 及び濾過ポンプ 210 を備えるように構成してもよい。

- ヒータ 208 は、エッチング溶液 204 を加熱するために用いられる。ヒータ 208 は、例えばニクロム線等の導線（但し、該導線は溶解を防ぐためエッチング溶液 204 から遮断されており、かつ導電性を有するエッチング溶液と絶縁さ
- 15 れている）や該導線に電流を供給する電源等を含んでいることが好ましい。これにより、エッチングの進行速度を速めることができ、より効率的にエッチングを行うことが可能となる。

- 攪拌部 209 は、エッチング溶液 204 の濃度を均一に保つため、規則的に或いは不規則的にエッチング溶液 204 を攪拌可能に構成されている。例えばモーターやプロペラ（或いは、攪拌棒等）を含んでいることが好ましい。これにより、
- 20 面 101 に対するエッチングが均一に進めることが可能となる。

- 濾過ポンプ 210 は、エッチング溶液 204 中に遊離する不純物を濾過する。例えば濾過フィルターや、エッチング溶液を取水し且つ濾過後に開放するポンプ等を含んでいることが好ましい。これにより、エッチングの進行と共にエッチン
- 25 グ溶液 204 中に遊離する不純物を取り除き、効率的なエッチングを行うことが可能となる。

加えて、ヒータ 208 によりエッチング溶液 204 が加熱される場合には、エッチング溶液 204 の蒸発が促進されることとなる。従って、蒸発したエッチング溶液 204 を再びエッチング槽へ還流させる還流部を備えていてもよい。該還

流部は、例えば蒸発したエッチング溶液 204 を集める集蒸気部や集めた蒸気を例えば冷却して液化させる冷却液化部等を含んでいることが好ましい。また、エッチング溶液 204 を加熱する場合には、エッチング溶液 204 の温度制御に用いられる、例えば水銀温度計や熱電対温度計等の測温部を備えていてもよい。

- 5 続いて、図 10 は、エッチング処理工程の進行の過程を示している。尚、図 10 における過程の説明においては、強誘電体結晶 100 として、Z - c u t L i T a O₃ を用いているものとして説明を進める。また、図 10 においては、図 9 に示した電圧印加エッチング装置 200 を簡略化して示すものとし、また、エッチング溶液 204 に実際に触れているのは、強誘電体結晶 200 の面 101 のみ
10 であり、且つ電極 110 と電極 203 とは絶縁されているものとする。

- 図 10 (a) に示すように、エッチング溶液 204 中にある強誘電体結晶 100 の分極方向は面 101 から面 102 に向かう方向に予め設定されている。この結果、エッチング溶液 204 に接している面 101 はマイナス面である。L i T a O₃ は、プラス面よりもマイナス面の方がエッチングレートが大幅に大きい。
15 このため、面 101 はエッチングが速く進行する。

- また、図 10 (a) に示すように、エッチング処理を行うときには、電極 110 を電源 205 の陽極側に接続し、且つ電極 203 を電源 205 の陰極側に接続して、電源 205 を駆動する。これにより、エッチング溶液 204 内にある強誘電体結晶 100 に所定の電圧が印加され、強誘電体結晶 100 内に電界が形成さ
20 れる。このとき、強誘電体結晶 100 に分極方向と、強誘電体結晶 100 内に形成されている電界とは逆極性である。

- 強誘電体結晶 100 に加える所定の電圧は、これを V_{DC} とし、当該強誘電体結晶 100 である L i T a O₃ の抗電界を「 E_c 」とし、当該エッチング処理によって強誘電体結晶 100 に設定する厚さを「目的厚さ d 」とすると、 $V_{DC} = E_c \times d$ である。すなわち、このような電圧 V_{DC} を強誘電体結晶 100 に印加するよ
25 うに、電源 205 の電圧を設定する。具体的には、L i T a O₃ の抗電界 E_c は 22 kV/mm であるので、目的厚さ d を例えば 100 nm とすれば、電圧 V は、 2.2 V となる。

エッチング処理の開始時は、まだ、エッチングが進行していないので、強誘電

体結晶 100 の厚さは、研磨工程直後の厚さ（例えば $10\ \mu\text{m}$ ）である。したがって、現時点では、2.2 V の電圧 V_{DC} を、この強誘電体結晶 100 に印加しても、その分極方向は反転しない。

さて、エッチングが進行し、強誘電体結晶 100 の厚さが薄くなっていく。そして、図 10 (b) に示すように、強誘電体結晶 100 の厚さが目的厚さ d に達したとき、この厚さ d に相当する部分（即ち、図中 100 b にて示される部分）における誘電体結晶 100 の分極方向が反転する。なぜなら、強誘電体結晶 100 が目的厚さ d になると、強誘電体結晶 100 に現在印加されている電圧 V_{DC} により強誘電体結晶 100 中に生じる電界が、当該強誘電体結晶 100 の抗電界を
10 超えるからである。

ここで、上述したように、 LiTaO_3 は、マイナス面に比較して、プラス面のエッチングレートが大幅に小さい。このため、エッチング溶液 204 がマイナス面に対して適度なエッチングレートをもたらすエッチング溶液であっても、プラス面に対しては、エッチングされないに等しいようなきわめて小さいエッチング
15 レートしかもたらさない。すなわち、実質的にみて、プラス面は、エッチング溶液 204 によってエッチングされないといってよい。従って、強誘電体結晶 100 の分極方向の反転により、いままでマイナス面であった面 101 の部分がプラス面 100 b になると、当該部分については、実質的に、エッチングの進行が停止する。この結果、エッチングの進行は、目的厚さ d で停止するのである。

従って、強誘電体結晶 100 の抗電界 E_c を予め知り、かつ、目的厚さ d を予め決定し、これらに基づいて、電源 205 の電圧 V_{DC} を予め設定しておけば、強誘電体結晶 100 を目的厚さ d となるまで、高精度にエッチングすることができる。
20

エッチングの進行に若干でもバラツキがあれば、強誘電体結晶 100 の厚さが
25 目的厚さ d に達するのに時間差が生じるかもしれない。しかし、例えば、先に目的厚さ d に達した部分 100 b は、エッチングの進行が停止しているので、まだ目的厚さ d に達していない部分 100 a のエッチングが進行している間、部分 100 b は目的厚さ d を維持している。

やがて、強誘電体結晶 100 のすべての部分の厚さが目的厚さ d となり、エッ

チングの進行が完全に停止する。この結果、強誘電体結晶 100 は、全面に亘って厚さが d となり、かつ表面全体が平坦な面となる。

以上より、本実施例に係る製造方法によれば、大面積を有する強誘電体結晶ウェハであっても、エッチングの際の電圧を適切に調整し、きわめて薄く、且つ均一な厚さを有する強誘電体薄膜の製造が可能となる。そして、このようにして製造した強誘電体薄膜を材料として、強誘電体記録媒体の量産が可能となる。

尚、エッチング溶液 204 等が室温程度の温度では、エッチングの進行速度が遅い（即ち、エッチングレートが小さい）ため、ヒータ 208 を用いて、例えば 80℃程度にまでエッチング溶液 204 を加熱することが好ましい。

10 尚、図 10 においては、 LiTaO_3 を用いて説明したが、それ以外の強誘電体結晶（例えば、上述した LiNbO_3 等）であっても、分極の正負の相違によりエッチングレートに差がある強誘電体結晶であれば、同様に目的の厚さにまで薄くすることが可能となる。

尚、電源 205 は、直流電圧を供給するのみならず、例えば図 11 に示すようにパルス電圧を供給するように構成してもよい。このようなパルス電圧を供給する場合には、例えば上述の制御部により、パルス電圧の強度、パルス幅、或いはデューティ比等を適宜調整することで、エッチングの制御性（例えば、微細加工性やエッチング速度等）を向上させることが可能となる。

特に、直流電圧を印加する場合には、電気化学的な作用が強誘電体結晶 100 に及ぶこともあり、本来エッチングされにくい面（即ち、例えば LiTaO_3 たる強誘電体結晶 100 であれば、分極の方向がプラスの面）のエッチングレートが増加してしまうおそれもある。しかるに、図 11 に示すようにパルス電圧を印加することで、電気化学的作用を及ぼさない程度の適切な電圧を印加し、より適切なエッチングを行うことが可能となる。

25 尚、パルス電圧を供給する場合であっても、上述した直流電圧を供給する場合と同様に制御部を備えていてもよい。例えば、電源 205 の各種パラメータ（例えば、上述した各種パラメータに加えて、パルス電圧の強度、パルス幅、デューティ比等）を制御可能であってもよい。

また、上述した本実施例に係る強誘電体薄膜製造方法に用いられる各種装置を

組み合わせ、薄膜製造装置とすることもできる。即ち、例えばスパッタリング装置や陽極接合装置、電圧印加エッチング装置を組み合わせ、薄膜製造装置とすることで、該薄膜製造装置を用いて、上述した各種利益を有する強誘電体結晶を含む薄膜を製造することが可能となる。

- 5 続いて、上述した本実施例に係る強誘電体薄膜製造方法により作成した強誘電体結晶薄膜基板を、強誘電体記録媒体に適用した場合の例を挙げる。

図 1 2 に示すように、本実施例に係る製造方法により製造された強誘電体結晶薄膜基板は、例えば、ディスク状の誘電体記録媒体 3 0 0 として用いることができる。即ち、強誘電体結晶 1 0 0 が記録層となり、電極 1 0 0 がそのまま誘電体記録媒体 3 0 0 の電極として用いられ、基板 1 2 0 は、そのまま誘電体記録媒体 3 0 0 の支持体として用いることができる。尚、図 1 2 では、接着剤 1 1 1 等を省略している。また、本実施例に係る製造方法により製造された大面積の強誘電体結晶薄膜基板を矩形に切り分けて、マルチプローブによる x-y スキャン記録再生用の記録媒体としても用いることができる。

- 15 図 1 3 に示すように、情報は、強誘電体記録媒体 3 0 0 の強誘電体結晶 1 0 0 の局所的な分極方向によって記録される。例えば、情報のデータビットが「1」であれば、上向きの分極方向として記録され、情報のデータビットが「0」であれば、下向きの分極方向として記録されるが如きである。情報の記録は、強誘電体結晶 1 0 0 に、実際上の抗電界を超える電界を印加することによって行う。具体的には、プローブ 3 1 0 と電極 1 1 0 との間に、情報（データビット列）に対応する電圧パルス信号を印加し、例えば、パルスがハイレベルのときに限り、強誘電体結晶 1 0 0 に抗電界を超える電界が形成されるようにする。そして、この
20 ような電圧パルス信号の印加を、プローブ 3 1 0 と記録媒体 3 0 0 との位置関係を図中の矢示方向に変化させながら行う。これにより、抗電界を超える電界が形成された部分に限り、分極方向が反転する結果、情報が強誘電体結晶 1 0 0 に記録される。

上述した製造方法により製造した強誘電体結晶 1 0 0 は、製造直後においては、分極方向が同一方向に揃っている。そして、これらの分極方向は、記録面に対して垂直である。したがって、情報を分極方向の反転により記録する強誘電体記録

媒体 300 として、直ちに利用することができる。この結果、当該誘電体記録媒体 300 を用いる際に、分極方向を揃えるなどのフォーマット作業をする必要がないという利点を有する。

そして、上述した製造方法により製造した強誘電体結晶 100 は、その厚さが
5 100 nm 程度と薄い。したがって、強誘電体結晶 100 の分極方向を反転させるために電圧、すなわち、情報を記録するための記録電圧パルスの電圧を低くすることができる、記録装置の消費電力を抑えることができる。

また、上述した製造方法により製造した強誘電体結晶 100 は、その厚さが均一である。したがって、強誘電体結晶 100 の分極方向を反転させるために電圧、
10 すなわち、情報を記録するための記録電圧パルスの電圧を一定にすることができる。

尚、本発明の実施例の説明に用いた図面は、本発明の強誘電体薄膜製造方法、電圧印加エッチング装置、並びに薄膜の構成要素等を、その技術思想を説明する限りにおいて具体化したものであり、各構成要素等の形状、大きさ、位置、接続
15 関係などは、これに限定されるものではない。

また、本発明は、請求の範囲及び明細書全体から読み取るこのできる発明の要旨又は思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う強誘電体薄膜製造方法及び装置、電圧印加エッチング装置、並びに薄膜もまた本発明の技術思想に含まれる。

20

産業上の利用可能性

本発明は、強誘電体薄膜製造方法、該強誘電体薄膜製造方法において用いられる電圧印加エッチング装置、並びに該強誘電体薄膜製造方法により製造される薄膜を含んでなる強誘電体結晶薄膜基板の技術分野に利用可能である。

請 求 の 範 囲

1. 互いに向かい合う一の面と他の面とを有し、且つ分極方向が一方向に揃った状態で前記一の面のエッチングレートが前記他の面のエッチングレートよりも大
5 さい強誘電体結晶に対して、

前記一の面をエッチング溶液に浸して、前記一の面に対してエッチングを進行させるエッチング工程と、

前記一の面と前記他の面との間に所定の電圧を印加する電圧印加工程とを備えることを特徴とする強誘電体薄膜製造方法。

10

2. 前記強誘電体結晶は、強誘電体の単結晶ウェハであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

3. 前記強誘電体結晶は、 $LiNb_xTa_{1-x}O_3$ (但し、 $0 \leq x \leq 1$)、 $M:LiNb_xTa_{1-x}O_3$ (但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、且つMはドーピング材料) 及び $K_3Li_{2-x}(Nb_{1-y}Ta_y)_{5+x}O_{15+2x}$ のうち少なくとも一つを含んでいること
15 を特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

4. 前記強誘電体結晶の目的の厚さを d 及び前記強誘電体結晶の抗電界を E_c と
20 すると、前記所定の電圧は $E_c \times d$ であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

5. 前記電圧は、直流電圧であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

25

6. 前記電圧は、パルス電圧であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

7. 前記目的の厚さは $1 \mu m$ 未満であることを特徴とする請求の範囲第4項に記

載の強誘電体薄膜製造方法。

8. 前記エッチング溶液は、フッ酸を含んでいることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

5

9. 前記エッチング溶液は、導電性を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

10. 前記エッチング工程は、前記エッチング溶液を加熱する加熱工程を含んでなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

11. 前記エッチング工程は、前記エッチング溶液を攪拌する攪拌工程を含んでなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

12. 前記エッチング工程は、前記エッチング溶液を濾過する濾過工程を含んでなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

13. 前記他の面に膜状の電極を形成する電極形成工程と、
前記電極と基板とを接合する基板接合工程と、
前記強誘電体結晶の一面を研磨する研磨工程とを備え、
これらの工程に続き、前記エッチング工程及び前記電圧印加工程を行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

14. 前記基板は、前記強誘電体結晶と比較して、熱膨張係数差が50%以内であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

15. 前記基板は、前記強誘電体結晶と同一材料を含んでいることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

16. 前記基板接合工程においては、前記電極と前記基板との間に接着層を介在させて接合することを特徴とする請求の範囲第13項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

5 17. 前記基板接合工程においては、前記接着層と前記電極との間、並びに前記接着層と前記基板との間のうち少なくとも一方に、付着性の高い導電体下地層を介在させることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

10 18. 前記基板はガラス基板であり、前記基板接合工程においては、前記電極と前記基板とを陽極接合により直接接合することを特徴とする請求の範囲第13項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

15 19. 前記基板接合工程においては、前記電極と前記基板との間にガラス膜を介在させて、前記電極と前記基板とを陽極接合により接合することを特徴とする請求の範囲第13項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

20 20. 前記研磨工程において、前記一の面を研磨した後、該一の面に対し平滑化処理を施すことを特徴とする請求の範囲第13項に記載の強誘電体薄膜製造方法。

20 21. 請求の範囲第1項に記載の強誘電体薄膜製造方法における前記エッチング工程及び前記電圧印加工程において用いられる電圧印加エッチング装置であって、
前記一の面を前記エッチング溶液に浸すための容器と、
前記一の面以外の部分を前記エッチング溶液よりシールするシール手段と、
前記一の面と前記他の面との間に前記所定の電圧を印加する電源と、
25 前記電源の一の出力端子と前記一の面とを電氣的に接続する第1接続手段と、
前記電源の他の出力端子と前記他の面とを電氣的に接続する第2接続手段と
を備えることを特徴とする電圧印加エッチング装置。

22. 前記シール手段は、前記一の面上の外周部または一の面の外縁に圧着され

る耐酸性のＯリングであることを特徴とする請求の範囲第２１項に記載の電圧印加エッチング装置。

- ５ ２３．前記エッチング溶液を加熱する加熱手段を更に備えることを特徴とする請求の範囲第２１項に記載の電圧印加エッチング装置。

２４．前記エッチング溶液を攪拌する攪拌手段を更に備えることを特徴とする請求の範囲第２１項に記載の電圧印加エッチング装置。

- １０ ２５．前記エッチング溶液を濾過する濾過手段を更に備えることを特徴とする請求の範囲第２１項に記載の電圧印加エッチング装置。

２６．基板と、

該基板上に形成される電極と、

- １５ 該電極上に形成され、且つ厚さが１μm未満の強誘電体結晶とを備えた強誘電体結晶薄膜基板であって、

当該基板の表面全体の面積が１０mm²以上であることを特徴とする強誘電体結晶薄膜基板。

- ２０ ２７．前記基板はガラス基板であって、前記基板と前記電極とは陽極接合により直接接合されていることを特徴とする請求の範囲第２６項に記載の強誘電体結晶薄膜基板。

- ２５ ２８．前記強誘電体結晶は、分極方向が表面に対して垂直方向であって、且つ同一の方向を向いていることを特徴とする請求の範囲第２６項に記載の強誘電体結晶薄膜基板。

２９．基板と、

該基板上に形成される電極と、

該電極上に形成され、且つ厚さが1 μ m未満の強誘電体結晶と
を備えることを特徴とする強誘電体結晶ウェハ。

30. 前記基板はガラス基板であって、前記基板と前記電極とは陽極接合により
5 直接接合されていることを特徴とする請求の範囲第29項に記載の強誘電体結晶
ウェハ。

31. 前記強誘電体結晶は、分極方向が表面に対して垂直方向であって、且つ同
一の方向を向いていることを特徴とする請求の範囲第29項に記載の強誘電体結
10 晶ウェハ。

1/7

図1

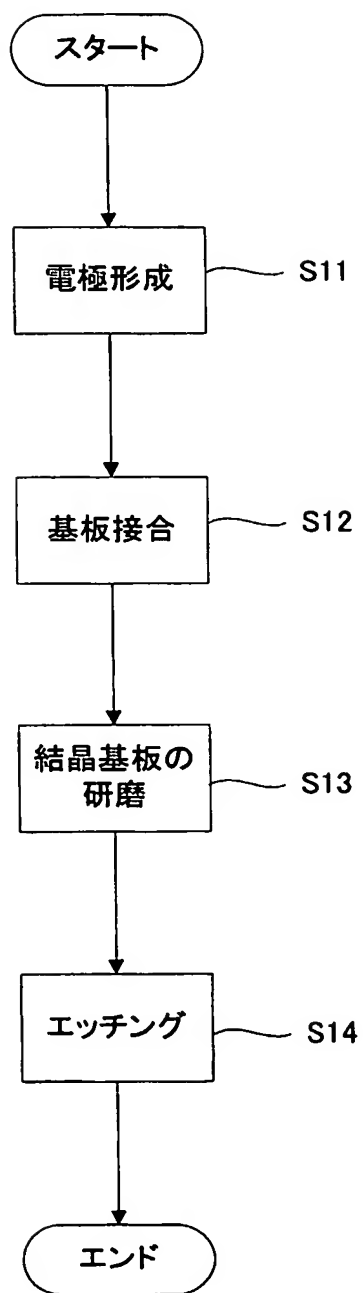


図2

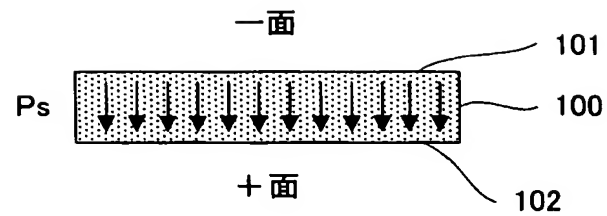


図3

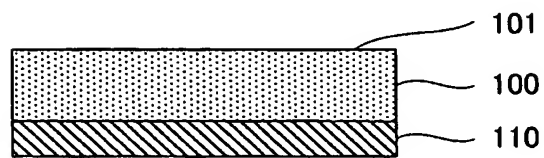


図4

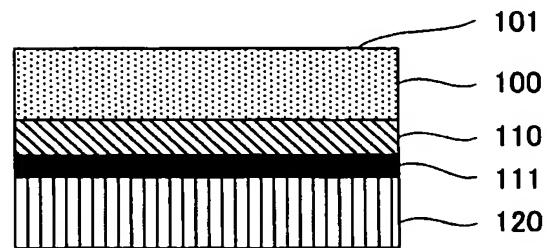


図5

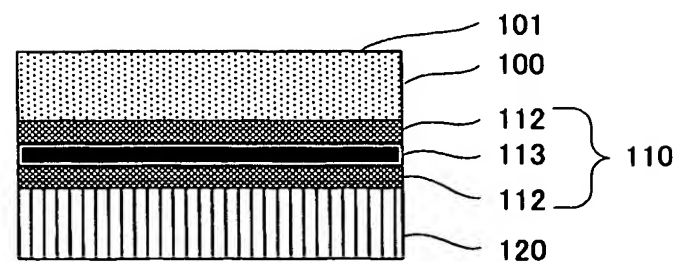


図6

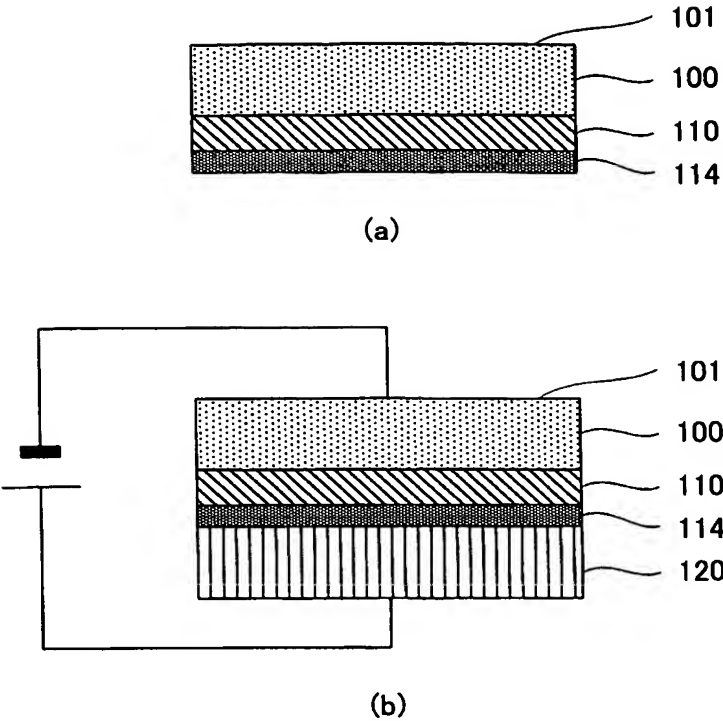


図7

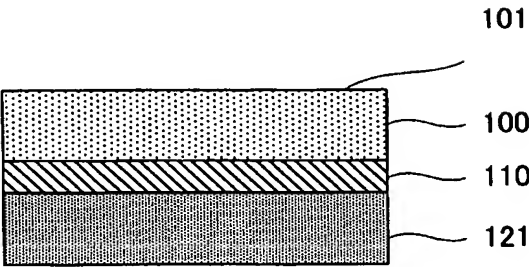


図8

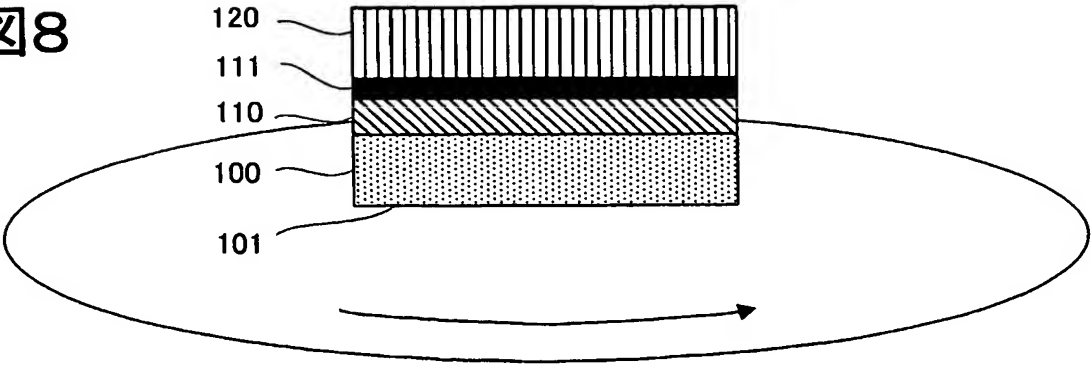


図9

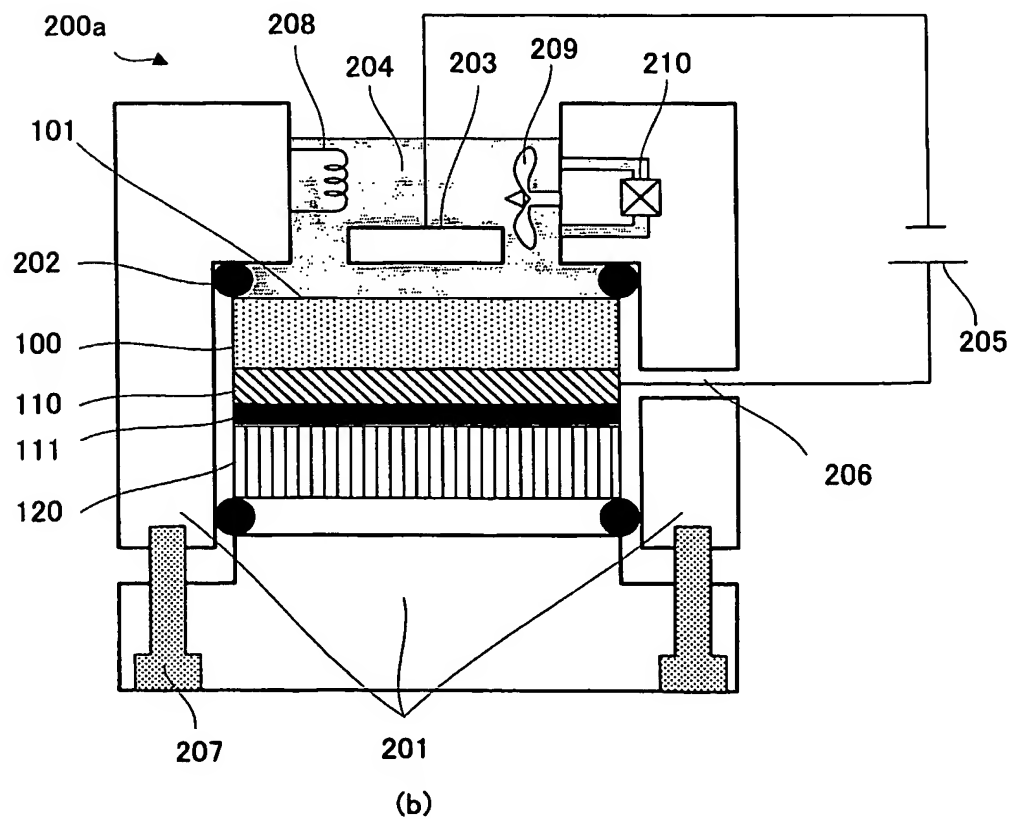
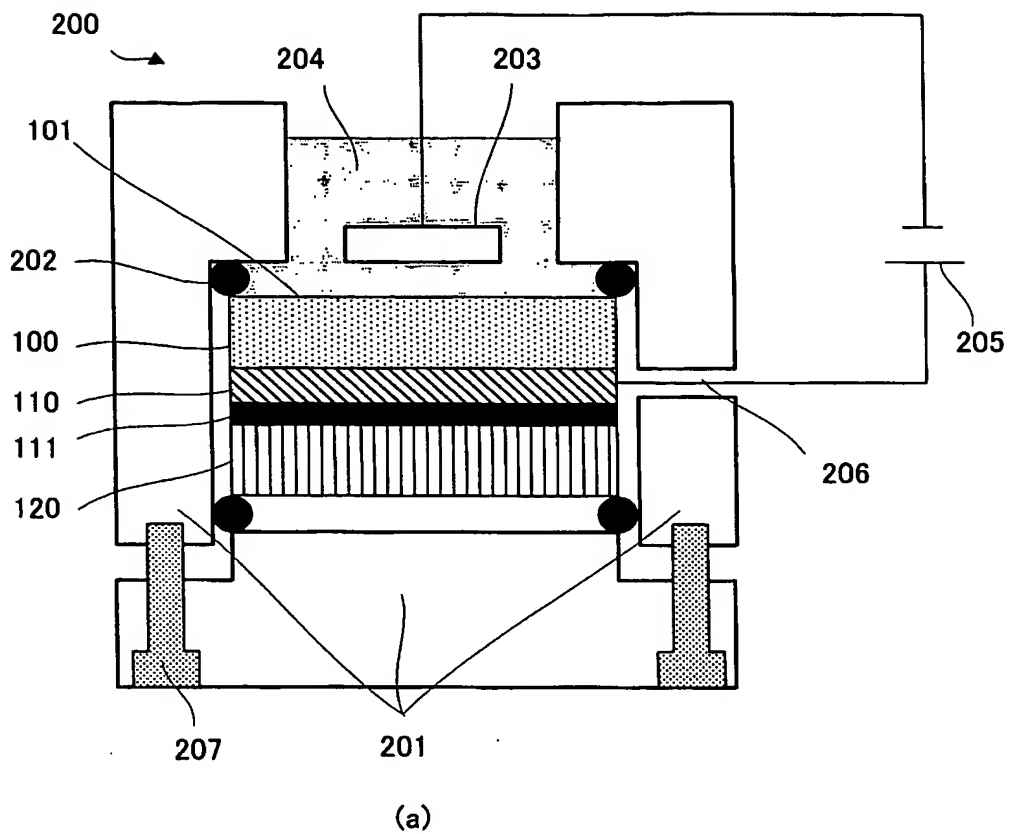
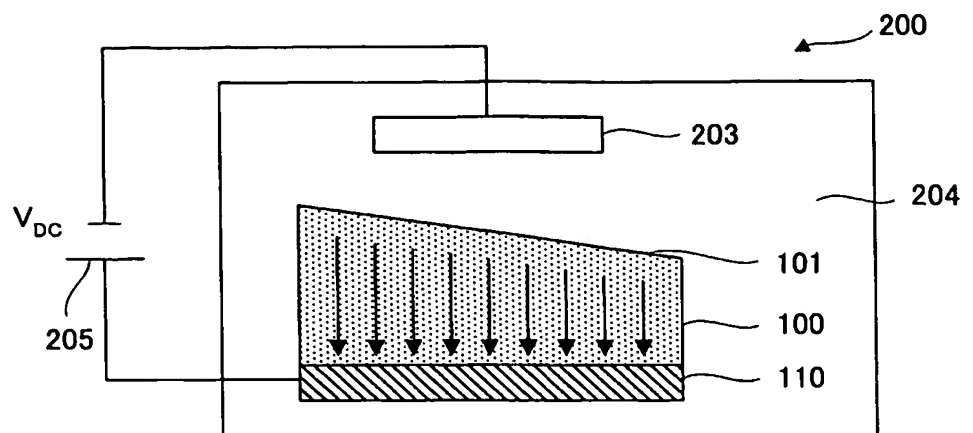
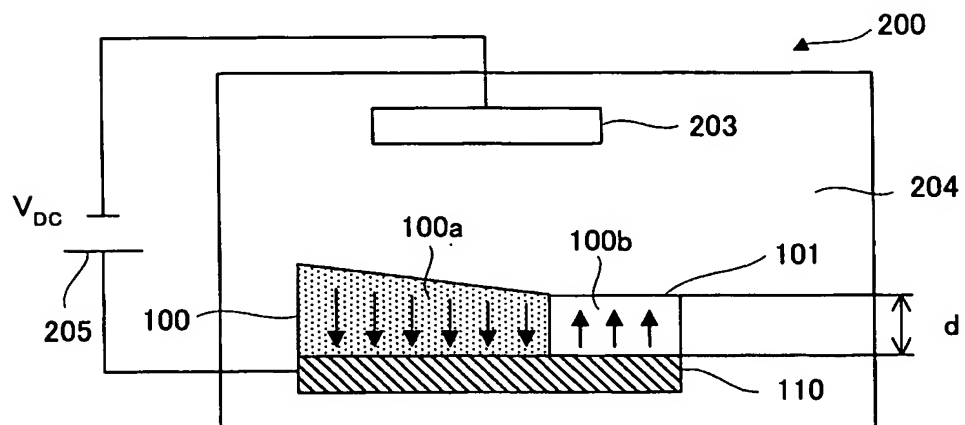


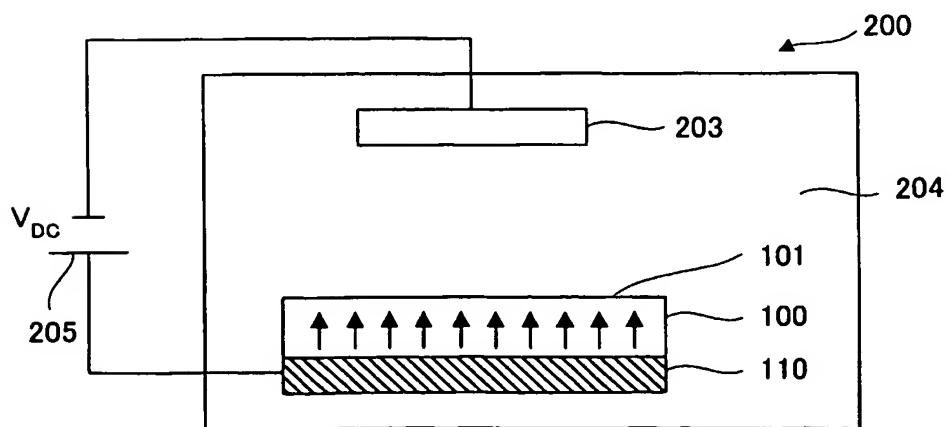
図10



(a)



(b)



(c)

図11

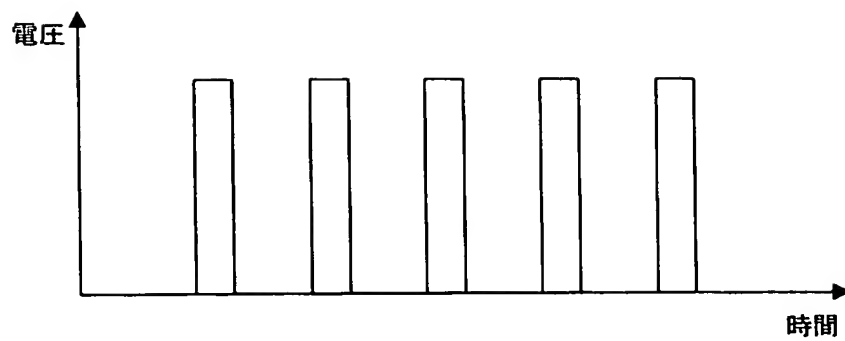


図12

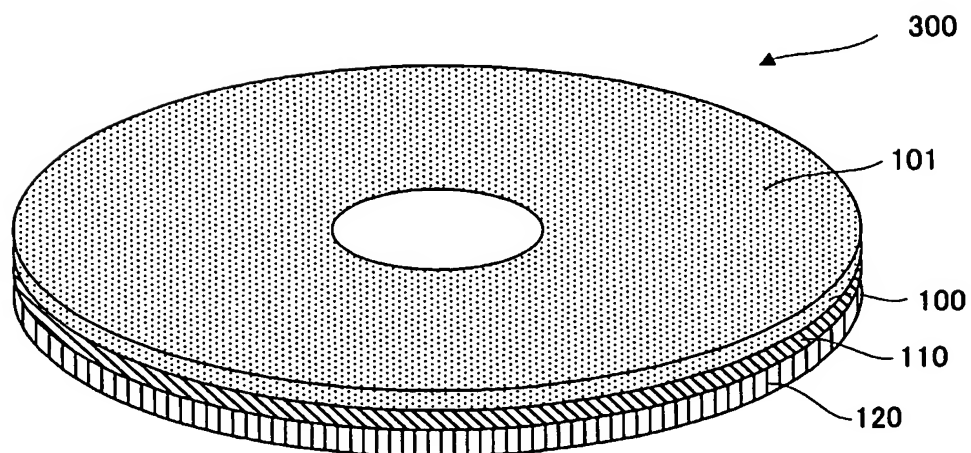
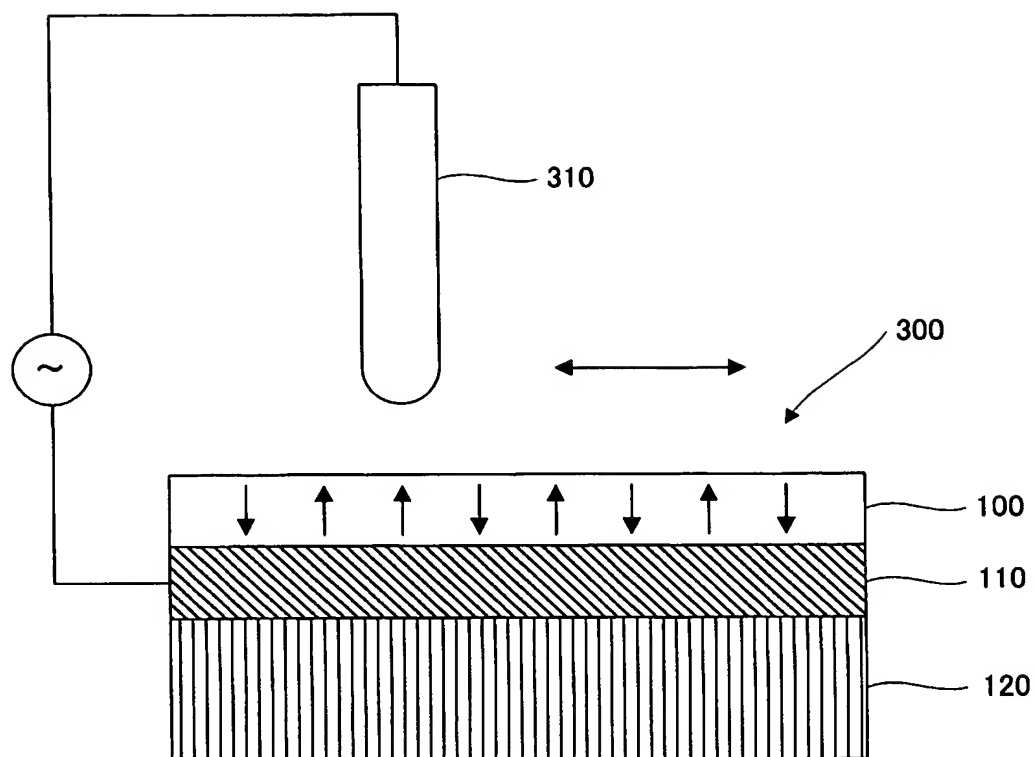


図13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B33/10, C30B29/30, H01L21/306, C25F3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B33/10, C30B29/30, H01L21/306, C25F3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, JSTPlus.(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-501468 A (Great Britain), 15 January, 2002 (15.01.02), Claims 1 to 13 & WO 98/46813 A1 & US 6344150 B1	1-6, 8-12 7, 13-20 21-31
Y	JP 11-240799 A (Tosoh Corp.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims 1, 2 (Family: none)	7, 26-31
Y	JP 2000-196410 A (Kazuhiko YAMANOUCI), 14 July, 2000 (14.07.00), Claims 1 to 5 (Family: none)	13-20, 26-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2004 (15.10.04)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B33/10, C30B29/30, H01L21/306, C25F3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C30B33/10, C30B29/30, H01L21/306, C25F3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI, JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-501468 A (イギリス国) 2002.01.15 請求項1-13 & WO 98/46813 A1 & US 6344150 B1	1-6, 8-12 7, 13-20 21-31
Y	JP 11-240799 A (東ソー株式会社) 1999.09.07 請求項1, 2 (ファミリーなし)	7, 26-31
Y	JP 2000-196410 A (山之内 和彦) 2000.07.14 請求項1-5 (ファミリーなし)	13-20, 26-31

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.10.2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416